



TITLE:

熱的特性によるガラス化反応の研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

山本, 明

CITATION:

山本, 明. 熱的特性によるガラス化反応の研究. 京都大学, 1964, 工学博士

ISSUE DATE:

1964-06-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/211303>

RIGHT:

氏 名 山 本 明
 やま もと あきら

学 位 の 種 類 工 学 博 士

学 位 記 番 号 論 工 博 第 29 号

学位授与の日付 昭 和 39 年 6 月 23 日

学位授与の要件 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当

学 位 論 文 題 目 熱的特性によるガラス化反応の研究

論文調査委員 (主 査)
 教 授 功 刀 雅 長 教 授 田 代 仁 教 授 吉 沢 四 郎

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は2編7章よりなり、第1編は自動記録式示差熱分析装置の試作研究および測定条件の確立、第2編は示差熱分析によるガラス化反応の研究について記述したものである。

第1編第1章では自動記録式示差熱分析装置の試作について述べている。試料容器は熱電対を下部より挿入する方式の縦型容器とし、炉としては、縦型管状炉を用い、上下に移動でき任意の位置で停止保持できる方式をとっている。温度制御に関しては、示差熱分析用として適当なプログラム温度調節装置を使用し、直線性の良い昇温制御を行ない、その結果良好な再現性をもって感度良く 1,500°C まで測定ができる装置を試作している。

第2章では測定条件の検討について述べている。すなわち、示差熱分析曲線におよぼす採取試料の量、粒度、充填密度、昇温速度などの影響を究明し、とくに安息香酸を試料とし、その融点を基準として試料量と熱分析曲線のピークの形状との関係を詳細に検討し、適切な測定条件を確立している。

第3章は高分子化合物および塗料などを試料として示差熱分析の測定条件を検討した結果をまとめたものである。第1節では高分子化合物について示差熱分析を行ない、示差熱分析曲線について、転移、結晶化および溶融による吸熱、発熱および吸熱のピークの有無を検討した結果を述べている。これらの測定結果は第2編で取扱う各種ガラスの測定結果と類似点があり、しかも高分子化合物ではより低温で測定ができるので、再現性や感度の検討のための測定が容易であり、ガラスの示差熱分析の予備実験として効果的であることを付記している。第2節は液体試料に対する示差熱分析の適用として塗料を試料として測定を行なった結果をまとめたものである。

第4章では示差熱分析装置への各種付加装置すなわち、熱天秤、熱膨脹計、比熱の測定装置およびX線回折装置の開発研究の結果を述べている。

第2編では第1編に記した示差熱分析装置および付加装置を使用し、第1編第2章で述べた測定条件のもとで、種々のガラス試料について示差熱分析を行なった結果を3章にわたって記述している。

第2編第1章は硼砂ガラスについての示差熱分析の結果である。すなわち、示差熱分析曲線の形状におよぼす試料粒度および急速加熱の影響を硼砂ガラスを試料として検討し、(1) 転移は 490°C 付近からおこるが、これは試料の粒度によってはほとんど影響をうけないこと、(2) 粒度が200メッシュ程度の微細な試料では $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の結晶化は約 550°C から始まり 570°C で明瞭な発熱ピークを示すが、粒度が大きくなると結晶生成はおくれ、結晶化による発熱のピークは高温側にずれ、しかもピークの幅は広がり、高さは小さくなること、(3) 塊状の試料では結晶化のピークはみられないこと、(4) 試料の粒度が200メッシュ程度に微細なときには、 $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の急速加熱によっても転移による吸熱、結晶化による発熱は明瞭に認められることなどを確かめ、ガラスの示差熱分析を行なう場合の測定条件を確立している。

第2章では鉛ガラス製造の基礎的研究として $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ および $\text{PbO}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系について示差熱分析および析出する結晶の同定のためのX線回折を行なった研究結果をまとめている。 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス試料では、例えば20～30モル百分率の PbO の組成では 450°C でおこる転移の後に $\text{PbO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ が 630°C から結晶化をはじめ、ついで 820°C で結晶が溶融すること、また40モル百分率 PbO の組成では 430°C で転移がはじまり、 575°C で $5\text{PbO}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ の結晶化がおこり、ついでこれが溶融すると引き続いて 780°C で $\text{PbO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ の結晶化がおこることなどを認めている。つぎに $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系の種々の組成の原料バッチでは、はじめに原料結晶の変態間の転移がおこり、 PbO と SiO_2 との反応は約 650°C から始まり 760°C で終ること、さらに温度が上るとガラスの一部が結晶化をおこすなどを確かめ、また $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系ガラスについては、この系の平衡状態図から推定される化合物の結晶生成による発熱のピークがえられ、70モル百分率 PbO 含有のガラスでは 340°C において転移による吸熱がみられ、ついで 430°C および 500°C での結晶化の発熱、 720°C および 750°C における結晶の溶融による吸熱現象はそれぞれ $4\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ および $2\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ に対応するものであることを認めている。さらに $\text{PbO}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系の原料バッチでは、 500°C で $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の結晶が生成し、ついで PbO との反応がはじまること、またこの系のガラスでは示差熱分析曲線の特徴が $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスのそれと類似していることなどを確かめている。

第3章ではびんガラス、板ガラス、光学ガラス、鉛ガラス、硼珪酸ガラスなど十数種類の実用ガラスについて示差熱分析を行ない、その結果をガラスの熱膨脹、粘度などの測定結果と対比して示差熱分析曲線を検討している。その結果、示差熱分析より求めたガラスの転移のはじまる温度は熱膨脹の測定から求めた結果とよく一致すること、粘度の測定から決められるガラスの特性値である軟化点、流動点などを示差熱分析曲線からも判定することが可能であること、徐冷ガラスと急冷ガラスとの差は示差熱分析では転移による吸熱のピークの位置にはっきりその差が認められることなどを明らかにしている。総括には本論文の成果を要約して記している。

論文審査の結果の要旨

著者はまず自動記録式示差熱分析装置を試作し、再現性の良い高感度の測定値がえられるように装置の改良および測定条件の検討を行ない、つぎにその結果を利用し、硼砂ガラス、 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系などのガラスおよびびんガラス、板ガラス、硼珪酸ガラスなどの実用ガラスを試料として示差熱分析を行ない、室温から溶融温度までの広範囲の温度域においてガラス化反応、ガラスの転移、結晶化および溶

融などの諸現象を究明している。PbO-B₂O₃系ガラス試料では、例えば20～30モル百分率PbOの組成では450°Cでおこる転移の後に、630°CからPbO·2B₂O₃の結晶化がはじまり、ついで昇温とともに820°Cで結晶が溶融すること、また40モル百分率PbOの組成では430°Cで転移がはじまり、575°Cで5PbO·4B₂O₃の結晶化がおこり、ついでこの結晶が溶融すると引き続いて780°CでPbO·2B₂O₃の結晶化がおこることなど認めている。つぎにPbO-SiO₂系の種々の組成の原料バッチでは、はじめに原料中の結晶の変態間の転移がおこり、PbO粒子とSiO₂粒子との反応は約650°Cからはじまり760°Cで終ること、さらに温度が上るとガラスの一部が結晶化をおこすことなどを確かめ、またPbO-SiO₂系ガラスについては、この系の平衡状態図から推定される化合物の結晶化による発熱のピークがえられることを確かめている。また実用ガラスでは示差熱分析から求めた転移のはじまる温度は熱膨張の測定から求めた結果とよく一致すること、粘度の測定から決められるガラスの特性値である軟化点、流動点などを示差熱分析曲線からも判定することが可能であることなどを明らかにしている。

要するに本論文は広範囲の組成の各種ガラスについて示差熱分析を行ない、ガラス化過程におこる諸現象を解明し有益な知見をえたものであって、学術上ならびに實際上貢献するところが少なくない。よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。